

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

F
#4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11181308 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 07 . 99**

(51) Int. Cl

C08L101/02
C08K 3/00
C08K 5/06
C08K 5/16
F16F 7/00
F16F 15/08
G10K 11/162

(21) Application number: **09365328**

(22) Date of filing: **18 . 12 . 97**

(71) Applicant: **TOKAI RUBBER IND LTD**

(72) Inventor: **MIHARA TOSHIYUKI**
GO CHIH
HASHIMOTO KAZUNOBU

(54) HIGH DAMPING MATERIAL COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high damping material composition capable of showing a high $\tan \delta$ for a long time.

SOLUTION: This composition is prepared by compounding, as a damping additive, a basic substance

having ~~not less than two bases~~ selected from among a secondary amine, a tertiary amine, and a nitrogen contg. heterocyclic in a molecule, and, at need an acidic substance having regulating function of its basicity, into a base polymer having a polar side chain such as, chlorinated polyethylene, etc., and compounding a nonionic surfactant, e.g. a polyethylene glycol, etc.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

X

F
#4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181308

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 101/02

C 0 8 L 101/02

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

5/06

5/06

5/16

5/16

F 1 6 F 7/00

F 1 6 F 7/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-365328

(22) 出願日

平成9年(1997)12月18日

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

(72) 発明者 三原 利之

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 呉 颯飛

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 橋本 和信

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 上野 登

(54) 【発明の名称】 高減衰材料組成物

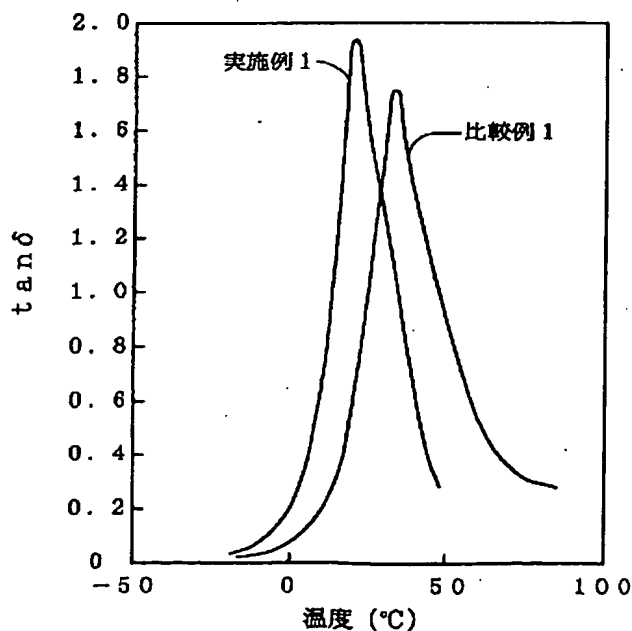
(57) 【要約】

【課題】 高い $\tan \delta$ を長期にわたって発現することができる高減衰材料組成物を提供すること。

【解決手段】 塩素化ポリエチレン等の極性側鎖を有するベースポリマーに減衰性添加剤として、第2級アミン、第3級アミン及び含窒素複素環より選ばれた塩基を1分子中に2個以上含む塩基性物質、及び必要に応じてその塩基性度の調節機能を有する酸性物質を配合したものに、非イオン系の界面活性剤、例えばポリエチレングリコール等を配合したものである。

$\tan \delta$ と温度の関係

(PEG 4000の有無による比較)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 極性側鎖を有するベースポリマーに、第2級アミン、第3級アミン及び含窒素複素環より選ばれた塩基を1分子中に2個以上含む塩基性物質と必要に応じて酸性物質を配合したものに、界面活性剤を配合させたことを特徴とする高減衰材料組成物。

【請求項2】 前記ベースポリマーは、天然ゴム、変性天然ゴム、グラフト天然ゴム、環化天然ゴム、塩素化天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシ化ニトリルゴム、ニトリルゴム/塩化ビニル樹脂ブレンド、ニトリルゴム/EPDMゴムブレンド、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、エピクロロヒドリンゴム、エピクロロヒドリン-エチレンオキシドゴム、メチルシリコンゴム、ビニル-メチルシリコンゴム、フェニル-メチルシリコンゴム、フッ化シリコンゴム、フッ素ゴムより選ばれた少なくとも1種又は2種以上のゴム材料、又はポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーより選ばれた少なくとも1種又は2種以上の熱可塑性エラストマー材料、又はポリ塩化ビニル、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリふっ化ビニル、ポリふっ化ビニリデン、ポリアクリルニトリル、ポリメチルメタアクリレート、スチレン・アクリルニトリル共重合体、アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン三元共重合体、塩ビ・酢ビ共重合体、アクリル・塩ビグラフト共重合体、エチレン・塩ビ共重合体、エチレン・ビニルアルコール、塩素化塩化ビニルより選ばれた少なくとも1種又は2種以上の樹脂材料からなることを特徴とする請求項1に記載される高減衰材料組成物。

【請求項3】 前記塩基性物質は、N-シクロヘキシルベンゾチアジル-2-スルフェンアミド、N-tert-ブチルベンゾチアジル-2-スルフェンアミド、N-オキシエチレンベンゾチアジル-2-スルフェンアミド、N,N-ジシクロヘキシルベンゾチアジル-2-スルフェンアミドより選ばれた少なくとも1種又は2種以上のスルフェンアミド系添加剤、2-(N,N-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールより選ばれた少なくとも1種又は2種以上のチアゾール系添加剤、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドより選ばれた少なくとも1種又は2種以上のチウラム系添加剤、1,3-ジフェニルグアニジン、ジ-オ-トリルグアニジンより選ばれた少なく

とも1種又は2種以上のグアニジン系添加剤、紫外線吸収剤である2-(2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、防錆剤である1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、(1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)(1,2,4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、N,N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)-ジアミノヘキサン、光安定剤である2,2'-メチレンビス{4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-6[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]}、N,N-ビス(ベンゾトリアゾールメチル)-2-エチルヘキシルアミン、N,N-ビス(ベンゾトリアゾールメチル)-ラウリルアミン、1-(2-エチルヘキシルアミノメチル)-ベンゾトリアゾール、1-(ラウリルアミノメチル)-ベンゾトリアゾール、1-(モルホリノメチル)-ベンゾトリアゾールより選ばれた少なくとも1種又は2種以上のベンゾトリアゾール系添加剤、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸テルルより選ばれた少なくとも1種又は2種以上のジチオカルバミン酸塩系添加剤、4,4',4''-トリスジメチルアミノトリフェニルメタン、2,2'-(1,2-エーテンジイル)ビス(5-メチルベンゾオキサゾール)とジシクロヘキシルフタレートのブレンドより選ばれた少なくとも1種又は2種以上の顔料、2,2-ジチオジピリジン等のピリジン系添加剤、メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)等の潤滑油添加剤、2,4,6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール等のエポキシ樹脂硬化促進剤、ジモルホリンエーテル、N,N',N''-トリス(ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン、N,N,N'-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、N-メチル-N,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミンより選ばれた少なくとも1種又は2種以上のウレタン触媒、不飽和樹脂架橋剤であるトリアリルイソシアヌレート、トリス-(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリス-(2,3-ジプロモプロピル)イソシアヌレートより選ばれた少なくとも1種又は2種以上のイソシアヌル酸誘導物、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル/トリデシル1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-(2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物より選ばれた少なくとも1種又は2種以上のヒンダードアミン系添加剤より選ばれた少なくとも1種又は2種以上の材料からなることを特徴とする請求項1又は2に記載される高減衰材料組成物。

【請求項4】 前記酸性物質は、チアゾール系またはトリアゾール系等の酸性有機化合物、あるいは酸性無機化合物であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載される高減衰材料組成物。

【請求項5】 前記界面活性剤は非イオン系のものであることを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載される高減衰材料組成物。

【請求項6】 前記非イオン系界面活性剤は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はトリオール等の水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を有する脂肪族化合物、或いはそれら脂肪族化合物から誘導される脂肪族アミン又は脂肪族カルボン酸等の非イオン系界面活性剤から選ばれた少なくとも1種又は2種以上の材料からなることを特徴とする請求項5に記載される高減衰材料組成物。

【請求項7】 前記非イオン系界面活性剤の配合量が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はトリオール等の水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を有する脂肪族化合物の場合は20～50重量%、脂肪族アミン又は脂肪族カルボン酸等の非イオン系界面活性剤の場合は20～100重量%の範囲であることを特徴とする請求項6に記載される高減衰材料組成物。

【請求項8】 前記ポリエチレングリコールの分子量は1000～10000の範囲であることを特徴とする請求項6又は7に記載される高減衰材料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高減衰材料組成物に関し、さらに詳しくは、音響ルームの遮音壁、建築構造体の遮音間仕切、車両の防音壁等に適用される振動や騒音を吸収する制振材・防音材としての高減衰材料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種の高減衰材料組成物としての高分子系材料は、典型的な粘弾性挙動を呈するものであり、その材料微小部が何等かの原因で振動すると、夫々の材料微小部に、複素正弦歪 (ϵ^*) が発生し、これにより複素正弦応力 (σ^*) が発生する。複素弾性係数 (E^*) は、次式に示したように、これらの比をとったものである。

複素弾性係数 (E^*) = 複素正弦応力 (σ^*) / 複素正弦歪 (ϵ^*)

【0003】 この複素弾性係数 (E^*) の実数部は、材料の弾性的な性質に係る貯蔵弾性係数 (E') と定義され、その虚数部は、材料の粘性的な性質に係る損失弾性係数 (E'') と定義される。損失正接 ($\tan \delta$) は、次式に示したように、これらの比をとったものである。損失正接 ($\tan \delta$) = 損失弾性係数 (E'') / 貯蔵弾性係数 (E')

【0004】 この損失正接 (以下、単に「 $\tan \delta$ 」とする) は、防音・制振特性を決定する因子の一つであり、この値が高いほど力学的エネルギーを電気あるいは熱エネルギーとして吸収・放出して、優れた吸音性や制振性等の機械特性を示すことが知られている。従来、高減衰材料組成物の $\tan \delta$ として求められる値は、0.5以上である。

【0005】 この従来の要求特性を満たした高減衰材料組成物として、例えば、高分子系複合材料が知られている。この高分子系複合材料は、ポリマーアロイ或いは高分子網目構造 (IPN技術) を有する高分子化合物をベースポリマーとしており、これに充填剤 (マイカ剤等) や可塑剤を添加し、所定の製造工程を経て得られたものである。この高分子系複合材料の $\tan \delta$ の値は、ベースポリマーとして各種ゴム材料を用いた場合は、0.3～1.0程度、高分子樹脂材料を用いた場合は、1.0～2.0程度である。

【0006】 また、本出願人は、上記した要求特性を満たした $\tan \delta$ を発現する高減衰材料組成物として、極性側鎖を有するベースポリマーである塩素化ポリエチレンに、各種塩基性物質、例えばN、N-ジシクロヘキシルベンゾチアジル-2-スルフェンアミド等を配合し、これに熱処理及び成形加工等を施して得られる材料を既に提案している。これらの材料の中に、 $\tan \delta$ が2.0を超えているものもある。

【0007】 これらの高減衰組成物は、一般に経時変化によりその $\tan \delta$ が低下するが、本出願人は、極性側鎖を有するベースポリマーである塩素化ポリエチレンに、各種塩基性物質、例えばN-シクロヘキシルベンゾチアジル-2-スルフェンアミド等を配合し、更に1, 2, 3-ベンゾトリアゾール等の酸性物質を配合し、所定の工程を経て得られる材料を提案している。これらの材料の中には、その低下率が10%以下のものもある。

【0008】 また、経時変化を抑える方法として材料の表面に拘束層を設けてブリード現象を抑える方法が特願平9-215746号に開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した塩素化ポリエチレン等のベースポリマーに、N、N-ジシクロヘキシルベンゾチアジル-2-スルフェンアミド等の塩基性物質を配合した材料は成形直後の $\tan \delta$ は非常に高いが、その値が経時変化により低下してしまう。

【0010】 その理由としては、配合した塩基性物質が粉末状の物質である場合は、経時変化により結晶化してしまい、配合した塩基性物質が液状の物質である場合は、経時変化によりドメインを形成して、分散性を悪くしたり、拡散してブルーム現象を起こしたりしてしまう等のことが考えられる。

【0011】 また、上記した塩素化ポリエチレン等のベ

ースポリマーに、N-シクロヘキシルベンゾチアジール-2-スルフェンアミドの塩基性物質を配合し、更に1, 2, 3-ベンゾトリアゾール等の酸性物質を配合したものは、経時変化は少ないものの、元の $\tan \delta$ があまり高くないことから高い減衰性を発揮できない。

【0012】更に減衰材料の表面に拘束層を設けることは、要求特性をかくろうじて満たす程度の $\tan \delta$ を示す材料の経時変化を抑えることには、ある程度効果があるものの、非常に高い $\tan \delta$ を示す材料の経時変化を抑えることには、あまり効果はない。

【0013】高分子材料の表面では末端が濃縮されるために分子運動が活発になり、そこに分散された低分子が他のところに比べ一番結晶しやすく、そこに先にできた結晶あるいは結晶の核が更に成長していく。よって表面に拘束層を設ければ、経時変化をある程度は抑えられる。しかし拘束されていない部分から結晶ができてしまうために、実際には経時変化を遅らせるだけの効果しかない。つまり、拘束層を設ける以外に、根本的な材料組成を見直す必要がある。

【0014】本発明の解決しようとする課題は、極性側鎖を有するベースポリマーに塩基性物質及び必要に応じて酸性物質を配合した減衰材料の配合成分の分散性を良くし、長期にわたって高い $\tan \delta$ を発現することができる高減衰材料組成物を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の高減衰材料組成物は、極性側鎖を有するベースポリマーに、第2級アミン、第3級アミン及び含窒素複素環より選ばれた塩基を1分子中に2個以上含む塩基性物質と必要に応じて酸性物質を配合し、これに界面活性剤を配合したことを要旨とするものである。

【0016】「極性側鎖を有するベースポリマー」としては、ゴム、熱可塑性エラストマー、あるいは、樹脂等が好適なものとして挙げられる。この場合に、「ゴム材料」としては、天然ゴム、変性天然ゴム、グラフト天然ゴム、環化天然ゴム、塩素化天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、カルボキシ化ニトリルゴム、ニトリルゴム/塩化ビニル樹脂ブレンド、ニトリルゴム/EPDMゴムブレンド、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、エピクロルヒドリンゴム、エピクロルヒドリン-エチレンオキシドゴム、メチルシリコンゴム、ビニル-メチルシリコンゴム、フェニル-メチルシリコンゴム、フッ化シリコンゴム、フッ素ゴム等が好適なものとして挙げられる。

【0017】また、「熱可塑性エラストマー材料」とし

ては、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーが好適なものとして挙げられる。

【0018】更に、「樹脂材料」としては、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリふっ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタアクリレート、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン三元共重合体、塩ビ-酢ビ共重合体、アクリル-塩ビグラフト共重合体、エチレン-塩ビ共重合体、エチレン-ビニルアルコール、塩素化塩化ビニル等が好適なものとして挙げられる。

【0019】一方、「塩基性物質」としては、第2級アミン、第3級アミン及び含窒素複素環より選ばれた塩基を1分子中に2個以上含む塩基性物質、例えばスルフェンアミド系添加剤、チアゾール系添加剤、チウラム系添加剤、グアニジン系添加剤、ベンゾトリアゾール系添加剤、ジチオカルバミン酸塩系添加剤、顔料、ピリジン系添加剤、潤滑油添加剤、エポキシ樹脂硬化促進剤、ウレタン触媒、イソシアヌル酸誘導物、ヒンダードアミン系添加剤等が好適なものとして挙げられる。

【0020】この場合に、「スルフェンアミド系添加剤」としては、N-シクロヘキシルベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、N-tert-ブチルベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、N-オキシジエチレンベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、N, N-ジシクロヘキシルベンゾチアジール-2-スルフェンアミド等が好適なものとして挙げられる。

【0021】「チアゾール系添加剤」としては、2-(N, N-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等が好適なものとして挙げられるほか、「チウラム系添加剤」としては、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等が好適なものとして挙げられる。「グアニジン系添加剤」としては、1, 3-ジフェニルグアニジン、ジー-O-トリルグアニジン等が好適なものとして挙げられる。

【0022】また、「ベンゾトリアゾール系添加剤」としては、紫外線吸収剤である2-(2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラ-ヒドロフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、防錆剤である1-[N, N-ビス(2-エチル-ヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、(1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)(1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、N, N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)-ジ

アミノヘキサ、光安定剤である2, 2'-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-6[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]、N, N-ビス(ベンゾトリアゾールメチル)-2エチルヘキシルアミン、N, N-ビス(ベンゾトリアゾールメチル)-ラウリルアミン、1-(2-エチルヘキシルアミノメチル)-ベンゾトリアゾール、1-(ラウリルアミノメチル)-ベンゾトリアゾール、1-(モルホリノメチル)-ベンゾトリアゾール等が好適なものとして挙げられる。

【0023】「ジチオカルバミン酸塩系添加剤」としては、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸テル等が好適なものとして挙げられるほか、「顔料」としては、4, 4', 4"-トリシジメチルアミノトリフェニルメタン、2, 2'-(1, 2-エーテンジイル)ビス(5-メチルベンゾオキサゾール)とジシクロヘキシルフタレート等が好適なものとして挙げられ、「ピリジン系添加剤」としては、2, 2-ジチオジオイリジンのブレンド等が好適なものとして挙げられる。

【0024】「潤滑油添加剤」としては、メチレンビス(ジブチルジチオカルバマート)「エポキシ樹脂硬化促進剤」としては、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノールが、それぞれ好適なものとして挙げられる。

【0025】更にまた、「ウレタン触媒」としては、ジモルホリンエーテル、N, N', N"-トリシ(ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン、N, N, N-トリシ(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、N-メチル-N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン等が好適なものとして挙げられる。

【0026】「イソシアヌル酸誘導物」としては、不飽和樹脂架橋剤であるトリアリルイソシアヌレート、トリス-(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、トリス-(2, 3-ジブプロモプロピル)イソシアヌレート等が好適なものとして挙げられる。「ヒンダードアミン系添加剤」としては、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル/トリデシル1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物等が好適なものとして挙げられる。

【0027】「酸性物質」としては、上記塩基性物質の塩基性を調節できるものであれば、酸性無機化合物、酸性有機化合物のどちらでも適用できる。本発明では、特に性能が確認されたチアゾール系の酸性有機化合物2

メルカプトベンゾチアゾールが好適なものとして挙げられる。

【0028】塩基性物質を配合することにより、 $\tan \delta$ が高くなり、或いは塩基性物質の塩基性が調節されることにより、最適な $\tan \delta$ が発現される。

【0029】「界面活性剤」としては、カチオン系、アニオン系等もあるが、非イオン系のものが好ましい。この非イオン系のものとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はトリオール等の水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を有する脂肪族化合物、或いはそれら脂肪族化合物から誘導される脂肪族アミン又は脂肪族カルボン酸等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0030】非イオン系界面活性剤を配合することにより塩基性物質の結晶化が阻止され、またドメイン形成が阻止されることによりベースポリマー中への塩基性物質及び酸性物質の分散性が良くなるものである。

【0031】「非イオン系界面活性剤」の配合量は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はトリオール等の水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル結合又はエーテル結合を有する脂肪族化合物を用いる場合は20~50重量%の範囲、脂肪族アミン又は脂肪族カルボン酸は20~100重量%の範囲である。

【0032】この範囲より界面活性剤の配合量が少ない場合には、高減衰性能を示さず、この範囲より多い場合には、材料の加工性が悪くなる等の問題が生じるからである。ポリエチレングリコールを用いる場合、その分子量は1000~10000の範囲にあれば、ベースポリマーの高分子鎖中に適度に分散する。

【0033】上記構成を有する高減衰材料組成物によれば、高い $\tan \delta$ を発現することは勿論のこと、非イオン系界面活性剤の配合により、塩基性物質の結晶化及びドメインの形成等が阻止されるので、この高い $\tan \delta$ の発現を長期にわたって維持できるものとなる。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。まず、本発明の各実施例は種々の材料組成で作製したので、これについて説明する。なお、以下の説明において「重量%」とは、ベースポリマー100重量%に対する配合成分の重量%を意味するものである。

【0035】初めに表1は、ベースポリマーとして、塩素化ポリエチレンを用い、これに塩基性物質、酸性物質及び非イオン性界面活性剤を配合した本発明品(実施例1~4)の材料組成及び $\tan \delta$ の測定結果を示したものである。

【0036】

【表1】

				本 発 明 品			
				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
組 成	ベースポリマー	エラスレン401A		100	100	100	100
	酸性物質	ノクセラーM-P		38	38	63	63
	塩基性物質	サンセラーCZ-G		62	62	100	100
	界面活性剤		PEG 4000	20			
			PEG 6000		20		
			BLOOM STOPPER HR			20	
			BLOOM STOPPER HEN				20
減 衰 性	tanδ	ピーク値	成形直後	1.93	1.84	2.84	2.58
			2週間後	1.79	1.63		
			1ヶ月後			2.20	2.44
		tanδ低下率(%)		7.3	11.4	22.5	5.4
		ピーク温度(℃)		26.2	33.5	31.7	37.4
評 価		tanδピーク値	○	○	◎	◎	
		経時変化	◎	◎	○	◎	
		総合評価	◎	◎	◎	◎	

【0037】本発明品（実施例1～4）は、ベースポリマーとして塩素化ポリエチレン（昭和電工（株）製：商品名「エラスレン401A」）を用い、それに酸性物質として2-メルカプトベンゾチアゾール（大内化学工業（株）製：商品名「ノクセラーM-P」）を、塩基性物質としてN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド（三新化学工業（株）製：商品名「サンセラーCZ-P」）を配合したものに、更に非イオン系界面活性剤を配合成分とし、所定の工程により作製されたものである。

【0038】本発明品（実施例1～2）は、非イオン系の界面活性剤としてポリエチレングリコールを配合成分としている。すなわち、実施例1が界面活性剤として分子量4000のポリエチレングリコール（三洋化成（株）製：商品名「PEG4000」）、実施例2が界面活性剤として分子量6000のポリエチレングリコール（三洋化成（株）製：商品名「PEG6000」）をそれぞれ配合成分としている。

【0039】本発明品（実施例3～4）は、脂肪族アミン及び脂肪族カルボン酸の非イオン系界面活性剤を配合

成分としている。実施例3が脂肪族アミンを含有する物質（シンコー技研（株）製：商品名「Bloom Stopper H. ER」）、実施例4が脂肪族カルボン酸を含む物質（シンコー技研（株）製：商品名「Bloom Stopper HR」）をそれぞれ配合成分としている。

【0040】次に、本発明品（実施例1～4）及び比較品の作製工程について説明する。まず、上述したベースポリマー（塩素化ポリエチレン）100重量%に、酸性物質（2-メルカプトベンゾチアゾール）を実施例1に38重量%、実施例2に38重量%、実施例3に63重量%、実施例4に63重量%ずつ配合し、塩基性物質（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）を実施例1に62重量%、実施例2に62重量%、実施例3に100重量%、実施例4に100重量%ずつ配合し、非イオン系界面活性剤を実施例1～4にそれぞれ20重量%ずつ配合する。

【0041】そして、これを室温で約15～20分程度、2本ロールで混練する。次に、この混練材料を、熱プレス機により所定の型枠内で、添加剤の融点より20

℃高い温度で、10分程度熔融プレス成形する。そして更に、0℃の温度条件下、これに130kgf/cm²の面圧を掛けて冷却プレス成形し、これを2mmシートとする。

【0042】次に、表2は、実施例1～4を評価するた*

*めの比較品である比較例1～3の材料組成及びtanδの測定結果を示したものである。

【0043】

【表2】

				比較品		
				比較例1	比較例2	比較例3
組成	ベースポリマー	エラストレン401A		100	100	100
	酸性物質	ノクセラーM-P		38		63
	塩基性物質	サンセラーCZ-G		62		100
	界面活性剤	PEG 4000			20	
		PEG 6000				
		BLOOM STOPPER HR				
		BLOOM STOPPER HEN				
減衰性	tanδ	ピーク値	成形直後	1.74	0.92	2.15
			2週間後	1.21		
			1ヶ月後			1.45
		tanδ低下率(%)		30.5		32.6
		ピーク温度(℃)		33.5	16.4	16.0
	評価	tanδピーク値		○	×	○
経時変化		×		×		
総合評価		×	×	×		

【0044】比較例1は、ベースポリマーとしてエラストレン401Aを100重量%、酸性物質としてノクセラーM-Pを38重量%、塩基性物質としてサンセラーCZ-Gを62重量%配合しており、界面活性剤は配合されていない。

【0045】比較例2は、ベースポリマーとしてエラストレン401Aを100重量%、非イオン性界面活性剤としてPEG4000を配合しており、酸性物質及び塩基性物質は配合されていない。

【0046】比較例3は、ベースポリマーとしてエラストレン401Aを100重量%、酸性物質としてノクセラーM-Pを63重量%、塩基性物質としてサンセラーCZ-Gを100重量%配合しており、非イオン系界面活性剤は配合されていない。比較品1～3の試料の調整は、実施例1～4の場合と同様である。

【0047】次に、本発明品（実施例1～4）及び（比較例1～3）について、tanδピーク値及びそのピー

ク温度を測定した。この測定には、株式会社レオロジ社製のスペクトロメータを用い、その測定条件を、歪が0.05%（一定）、周波数が15Hz（一定）とした。

【0048】初めに、実施例1～4の測定結果について説明する。まず、実施例1の測定結果について、非イオン系界面活性剤（PEG4000）の有無により比較例1に対して評価する。成形直後のtanδピーク値について、実施例1は1.93という優れた値を得られた。比較例1の成形直後の値は、実施例1程ではないにしろ、1.74という決して悪くない値を示し、成形直後では大きな差は現れなかった。

【0049】しかしながら、これらの2週間後の値をみると、大きな違いが現れる。そこで、これらの違いを表中のtanδ低下率を用いて比べてみる。ちなみに、tanδ低下率とは、(tanδ低下率(%)) = {(成形直後のtanδの値) - (経時変化後のtan

δ の値) \div (成形直後の $\tan \delta$ の値) $\times 100$ によって、求められたものである。

【0050】実施例1の $\tan \delta$ 低下率は7.3%と極めて低く、その減衰性能を維持しているが、比較例1の $\tan \delta$ 低下率は30.5%であり、その減衰性能は大きく下がってしまった。

【0051】また、温度と $\tan \delta$ の関係を図1で見ると、実施例1のピーク温度は26.2℃と室温に近くなっており、またその付近の温度域で高い $\tan \delta$ を示しているが、比較例1は33.5℃と室温から離れて

10 いるばかりでなく、 $\tan \delta$ も低くなっている。
【0052】つまり、実施例1の組成を有する減衰材料は、最も使用頻度が高いであろう室温環境において、高い減衰性を発現することができることを示している。そして、実施例1と比較例1との比較により、非イオン系界面活性剤(PEG4000)の配合により、経時変化が抑えられることも分かった。

【0053】更に、実施例1の評価をするために、塩基性物質及び酸性物質の配合されていない比較例2との比較では、図2で明らかなように、比較例2は $\tan \delta$ ピーク値が実施例1と比べて著しく低く、減衰材料として用いるには明らかに不適であり、その経時変化を見るまでもないことが分かる。

【0054】次に、実施例1のPEGの分子量を4000から6000に変えた実施例2と、PEGが配合されていない比較例1とを比較すると、成形直後の $\tan \delta$ ピーク値は、実施例2、比較例1ともに良好な値を示しているが、2週間後の $\tan \delta$ ピーク値に著しい違いが現れる。すなわち、 $\tan \delta$ 低下率で見ると、比較例1は上述の通り30.5%となっているのに対し、実施例2は11.4%と低い値にとどまっている。つまり、実施例2は時間的経過によっても、減衰性を維持できることを示している。

【0055】また、 $\tan \delta$ と温度の関係を図3で見ると、実施例2は、比較例1よりも室温環境に近い温度域で、高い $\tan \delta$ を発現できるので、室温環境で長期間、高い減衰性を示す材料組成であるといえる。

【0056】次に、実施例3の非イオン系界面活性剤として「Bloom Stopper HR」を用いたものと実施例4の「Bloom Stopper H. E N」を用いたものについて、そのような界面活性剤を用いない比較例3の試料とを比較した。まず、成形直後の $\tan \delta$ ピーク値の値について、比較例3は2.15という比較的高めの値であるが、実施例3は2.84、実施例4は2.58といずれも高い値を示した。

【0057】経時変化(1ヶ月後)についてみると、比較例3の $\tan \delta$ 低下率は32.6%であったのに対し、実施例3の $\tan \delta$ 低下率は22.5%、また実施例4は5.4%といずれも低かった。

【0058】実施例3の22.5%という値はやや高め

であるが、元の $\tan \delta$ が極めて高いので、この程度の低下率ならば、減衰性に何等影響を及ぼすものではない。また、実施例4の5.4%という値は、成形直後の減衰性をほぼそのまま維持できている値といえる。

【0059】以上のことから、実施例1~4及び比較例1~3について各測定結果の評価と総合評価を示したが、総合評価としては実施例1~4は極めて良好(◎印)との評価が得られた。特に、その中でも実施例4はピーク値の高さ、経時変化の少なさとともに際だっており、高減衰性材料として実用性が最も高いと思われるが、使用環境温度との兼ね合いもあり、材料を使い分けるのが望ましい。

【0060】以上、本実施例を順に説明したが、要するに、本実施例に係る高減衰材料組成物は、ベースポリマーに、減衰性添加剤として第2級アミン、第3級アミン及び含窒素複素環より選ばれた塩基を1分子中に2個以上含む塩基性物質に、塩基性度を調節するために酸性物質を配合し、更に非イオン系界面活性剤を配合したものであるから、塩基性物質が高い $\tan \delta$ を示す塩基性度を有した状態で、結晶化或いはドメインの形成等をせず、良好な分散性を示すことから、長期にわたって高い $\tan \delta$ を発現できるようになる。更に、本実施例によれば、各実施例のピーク温度と各配合成分のガラス転移温度の関係とに相関関係が認められることから、所期する温度特性を備えたものが得られる。

【0061】本発明は、上記した実施例に何等限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例ではベースポリマーとして、塩素化ポリエチレンを用いたが、要は極性側鎖を有する材料であればよく、エチレンーポリ塩化ビニル、エチレン、酢酸共重合体ーポリ塩化ビニル、ウレタンーポリ塩化ビニルの他、変性天然ゴム、グラフト天然ゴム、環化天然ゴム、塩素化天然ゴム、カルボキシル化ニトリルゴム、ニトリルゴム/塩化ビニル樹脂ブレンド、ニトリルゴム/EPDMゴムブレンド、臭素化ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、エチレンー酢酸ビニルゴム、アクリルゴム、エチレンーアクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリンーエチレンオキシドゴム、メチルシリコンゴム、ビニルーメチルシリコンゴム、フェニルーメチルシリコンゴム、フッ化シリコンゴム、フッ素ゴムや、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー等の極性側鎖を有するベースポリマーを適用することができる。

【0062】また、塩基性物質も、上記実施例で用いたもの以外に、N-tert-ブチルベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、N-オキシジエチレンベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、N,N-ジシクロヘキシルベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、2-(N,

N-ジェチルチオカルバモイルチオ) ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ) ベンゾチアゾール、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、1, 3-ジフェニルグアニジン、ジ-オ-トリルグアニジン、2-(2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラ-ヒドロフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-エチル-ヘキシル) アミノメチル] ベンゾトリアゾール、(1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル) (1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、N, N'-ビス(ベンゾトリアゾリルメチル)-ジアミノヘキサン、2, 2'-メチレンビス{4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-6[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェニル]}、N, N-ビス(ベンゾトリアゾールメチル)-2エチルヘキシルアミン、N, N-ビス(ベンゾトリアゾールメチル)-ラウリルアミン、1-(2-エチルヘキシルアミノメチル)-ベンゾトリアゾール、1-(ラウリルアミノメチル)-ベンゾトリアゾール、1-(モルホリノメチル)-ベンゾトリアゾール、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジェチルジチオカルバミン酸テレル、4, 4', 4"-トリメチルアミノトリフェニルメタン、2, 2'-(1, 2-エーテンジイル) ビス(5-メチルベンゾキサゾール) とジシクロヘキシルフタレート、2, 2-ジチオジオイリジンのブレンド、メチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)、2, 4, 6-トリ(ジメチルアミノメチル) フェノール、ジモルホリンエーテル、N, N', N"-トリス(ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロ-S-トリアジン、N, N, N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル) アミン、N-メチル-N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル) アミン、トリ

アリルイソシアヌレート、トリス-(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリス-(2, 3-ジブロモプロピル) イソシアヌレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン) ジエタノールとの縮合物等の第2級アミン、第3級アミン及び含窒素複素環等の塩基を含む塩基性物質であれば何等限定されることなく適用することができる。

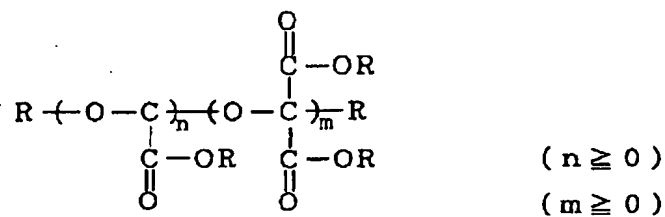
【0063】更に酸性物質も、上記実施例では酸性有機化合物を用いたが、これは配合成分の塩基性度を調節するために用いたものであるから、その機能を果たすものであれば、塩酸等の無機化合物をも何等限定されることなく適用することができる。また、酸性物質を配合しない状態で、既に配合成分の塩基性度が最適になっている場合は、配合する必要がないと考えられる。

【0064】非イオン系の界面活性剤については、ポリアルキルエーテル-カルボン酸誘導体、ポリアルキルエーテル-多価アルコール誘導体、ポリアルキルエーテル-多価アルコール-エステル誘導体、ポリアルキルエーテル、多価カルボン酸及び誘導体、多価アルコール、多価アルコール-エステル誘導体等が挙げられる。これらの化合物の構造式を表3及び表4に示す。但し、表中のRは脂肪族誘導体、芳香族誘導体又は水素を示している。

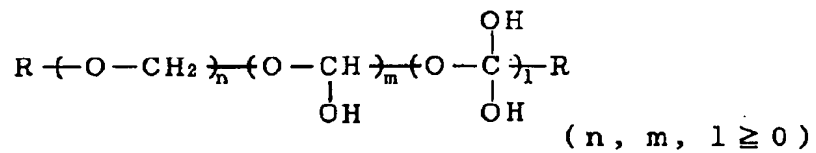
【0065】

【表3】

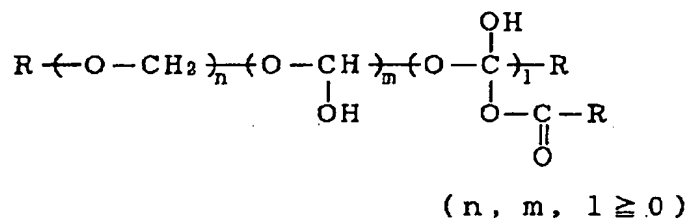
ポリアルキルエーテル—カルボン酸誘導体



ポリアルキルエーテル—多価アルコール誘導体



ポリアルキルエーテル—多価アルコール—エステル誘導体



ポリアルキルエーテル	
$R-(O-R)_n-O-R$	$(n \geq 1)$
多価カルボン酸及び誘導体	
$\begin{array}{c} R \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \\ R \end{array} \text{---} \text{C}(=\text{O})\text{---} \text{O---} R)_m$	$(n \geq 1)$ $(m \geq 1)$
多価アルコール	
$R-(CH_2)_n-(CH)_m-\begin{array}{c} OH \\ \\ C \\ \\ OH \end{array}-R$	$(n, m, 1 \geq 0)$
多価アルコールエステル誘導体	
$R-(CH_2)_n-(O-C)_m-(O-C)_1-R$ $\begin{array}{c} O \\ \\ C-OR \\ \\ O \end{array} \quad \begin{array}{c} O \\ \\ C-OR \\ \\ O \end{array}$	$(n, m, 1 \geq 0)$

【0067】前述したような化合物に限らず、非イオン系の界面活性作用を呈する機能を果たせる化合物であれば、何等限定されることなく適用できる。

【0068】

【発明の効果】本発明に係る高減衰材料組成物によれば、極性側鎖を有するベースポリマーに減衰性添加剤として、第2級アミン、第3級アミン及び含窒素複素環より選ばれた塩基を1分子中に2個以上含む塩基性物質を配合し必要に応じて酸性物質を配合することにより、高い $\tan \delta$ が発現されることはもとより、更に界面活性剤、特に非イオン性の界面活性剤を配合したものであるから、その高い減衰性を示す塩基性物質の結晶化或いはドメインの形成が阻害され、これにより、塩基性物質の分散性が良くなり、経時変化を抑制することができる。したがって、本発明に係る高減衰材料組成物によれば、長期にわたって高い $\tan \delta$ を発現することができ、こ

の材料を音響ルームの遮音壁、建築構造体の遮音間仕切、車両の防音壁等、幅広い分野に適用することは極めて有益である。また、界面活性剤を配合することは、この材料が減衰性添加剤である塩基性物質に比べて安価であることから、製造原価の低廉化にも寄与でき、その実用の可能性は極めて高いものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る高減衰材料組成物（ベースポリマー+塩基性物質、酸性物質+PEG4000配合）と比較例（ベースポリマー+塩基性物質、酸性物質配合）との対比における温度と $\tan \delta$ の関係を示した図である。

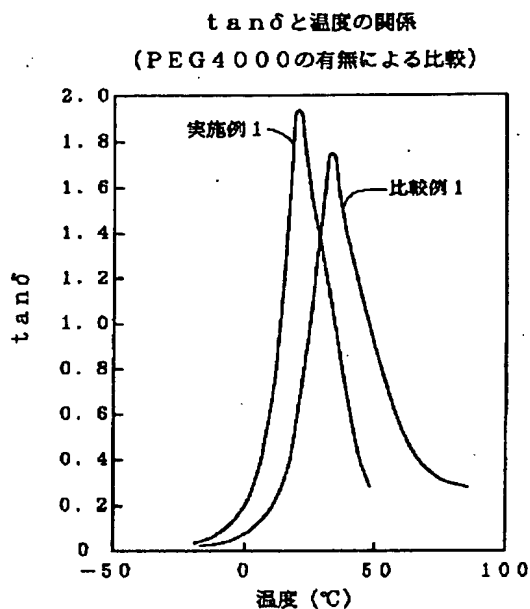
【図2】同じく、本発明に係る高減衰材料組成物（ベースポリマー+塩基性物質、酸性物質+PEG4000配合）と比較例（ベースポリマー+PEG4000配合）との対比における温度と $\tan \delta$ の関係を示した図であ

る。

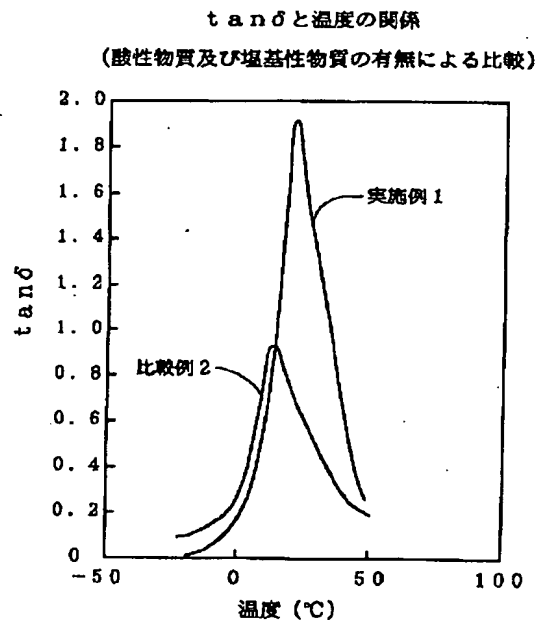
【図3】 同しく、本発明に係る高減衰材料組成物（ベースポリマー＋塩基性物質、酸性物質＋PEG6000配

合）と比較例（ベースポリマー＋塩基性物質、酸性物質配合）との対比における温度と $\tan \delta$ の関係を示した図である。

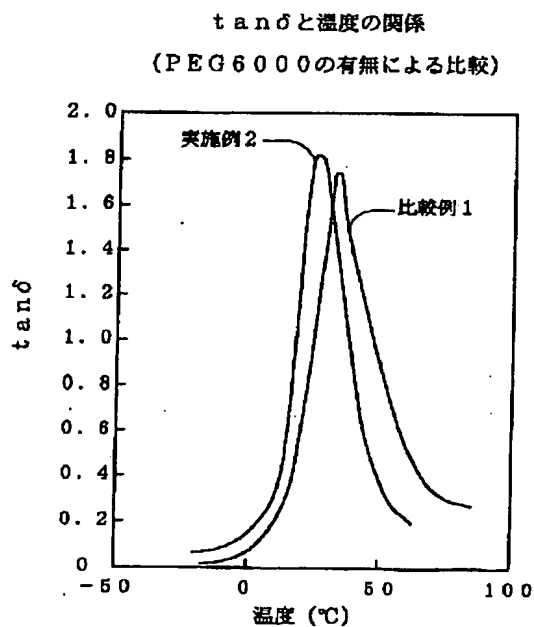
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F 1 6 F 15/08

F I

F 1 6 F 15/08

D

G 1 0 K 11/162

G 1 0 K 11/16

A